

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-68848

(P2001-68848A)

(43) 公開日 平成13年3月16日 (2001.3.16)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-リ-ト* (参考)
H 0 5 K 3/34	5 1 2 5 0 5	H 0 5 K 3/34	5 1 2 C 5 E 3 1 9 5 0 5 F 5 0 5 A
B 2 3 K 3/06		B 2 3 K 3/06	H

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平11-237009

(22) 出願日 平成11年8月24日 (1999.8.24)

(71) 出願人 000005290

古河電気工業株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72) 発明者 加賀 靖久

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号 古

河電気工業株式会社内

(72) 発明者 大井 靖之

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号 古

河電気工業株式会社内

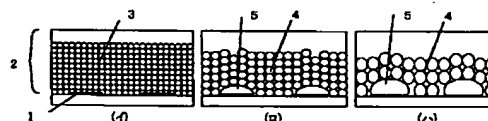
Fターム(参考) 5E319 AC01 BB01 BB04 CD26 GG05

(54) 【発明の名称】 半田組成物およびそれを用いた半田供給方法

(57) 【要約】

【課題】 電子部品や回路基板の電極部に均一な膜厚の半田層を制御良く形成することができ、電極部間隔が狭い場合であっても半田ブリッジを起こすことなく半田層を形成できる半田組成物およびそれを用いた半田供給方法を提供する。

【解決手段】 表面に酸化皮膜を有し、酸素含有率が0.02~0.2重量%の半田粉30~95重量%と、酸化物を溶解する酸成分とその溶剤を含むベース剤とからなる半田組成物、および、この半田組成物を回路基板の電極配列領域に塗布もしくは載置した後、前記組成物中に含まれる半田粉の融点以上にその半田組成物を加熱して、前記半田粉を熔融させ、半田粉同士の合体が進んで所定のサイズの半田ボールが多層に堆積した時点で冷却することによって前記電極に半田層を形成させる半田供給方法。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 表面に酸化物皮膜を有し、酸素含有率が0.02～0.2重量%の半田粉30～95重量%と、前記酸化物と反応して酸化物を溶解する酸成分とその溶剤を含むベース剤とからなることを特徴とする半田組成物。

【請求項2】 半田粉30～95重量%と、酸成分、有機酸錫塩およびそれらの溶剤を含むベース剤とを主成分とする半田組成物。

【請求項3】 酸成分が、脂肪族炭素数10～28の脂肪族カルボン酸、ロジンおよび酸性リン酸エステルの群から選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の半田組成物。

【請求項4】 ベース剤が、半田粉の熔融直前の温度までに半田粉を沈降させるに必要な粘度を有するように調*

$$10 \times h \times (100/V) > H > 2 \times h \times (100/V) \cdots (1)$$

多層に堆積した半田ボール層の高さが、電極に形成する半田層高さよりも高い状態にしたことを特徴とする請求項5に記載の半田供給方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は半田組成物およびそれを用いた半田供給方法に関し、特に電子部品の電極部や回路基板の電極（パッド）部に均一な膜厚の半田層を制御良く形成することができ、電極部間隔が狭い場合であっても半田ブリッジを起こすことなく半田層を形成することができる半田組成物およびそれを用いた半田供給方法に関する。

【0002】

【従来技術】電子部品の表面実装においては、電子部品の電極部あるいは電子部品を実装する回路基板の電極（パッド）部に予め半田を供給する必要がある。半田供給の方法としては、溶剤ペースト（クリーム半田）印刷法が良く知られている。この溶剤ペースト印刷法では、半田粉と低沸点溶剤を含むフラックスを主成分とする溶剤ペーストを電極部のみに印刷し、リフローにより溶剤ペースト中の半田粉を溶解させ半田粉同士が融合・合体して電極部に半田が供給される。図1(c)は、溶剤ペースト印刷法による半田供給を説明するための模式図で、(イ)は電極1上に溶剤ペースト2を印刷した状態で3は半田粉を示し、(ハ)はリフロー後に電極1上に半田が供給され半田層5が形成された状態を示す。この方法では、リフロー中にペーストのダレが生じると隣接する電極部間で半田短絡（ブリッジ）が発生しやすくなるために、低沸点溶剤を含みかつ活性度の高いフラックスに表面の酸化を最小限に抑えた半田粉を高充填したペーストを用いることにより、予備加熱中に低沸点溶剤をできるだけ蒸発させてダレを防ぎつつ溶解した半田粉が速やかに合体して電極部に半田層が形成されるようにしている。供給される半田量は、

* 整されたものであることを特徴とする請求項1乃至請求項3のいずれかに記載の半田組成物。

【請求項5】 電子部品の電極配列領域または電子部品を実装する回路基板の電極配列領域に請求項1乃至請求項4のいずれかに記載の半田組成物を塗布もしくは載置した後、前記半田組成物に含まれる半田粉の融点以上にその半田組成物を加熱して、前記半田粉を溶解させ、半田粉同士の合体が進んで所定のサイズの半田ボールが多層に堆積した時点で冷却することによって前記電極に半田層を形成させることを特徴とする半田供給方法。

【請求項6】 形成する半田層の高さをh、半田組成物中の半田粉の量をV（容量%）としたとき、塗布もしくは載置する半田組成物の厚さHを、下記(1)式を満たすよう設定し、

印刷マスクの開口形状とマスク厚さにより制御される。しかし、電子部品を高密度に実装するには電極面積はより小さく、電極の配列ピッチはより狭くすることが求められるが、電極部のみへのペースト印刷には精度の点で限界があり、ペーストのダレ防止にも限界がある。

【0003】溶剤ペースト印刷による印刷ずれや半田短絡の問題を解決する方法としては、特開平5-391号公報に開示の低半田含有量ペーストを用いる半田供給方法、特開平1-157796号公報に開示の半田析出用組成物（ペースト）を用いる半田供給方法が提案されている。これらの方法は、ペーストを電極周囲の非電極部を含む電極配列領域にべた塗り印刷しても、電極部のみに半田層を形成できるというものである。

【0004】低半田含有量ペーストによる半田供給方法は、含有量45重量%以下という低含有量の半田粉と半田粉の合体を阻害するセルローズを配合したフラックスからなるペーストを用いる方法である。溶剤ペースト印刷法との違いは、べた塗り印刷しても半田短絡が発生しにくい点である。この方法では、最初に半田供給をすべき電極部とその周辺にペーストをべた塗り印刷し、ペースト中の半田粉溶解温度以上に加熱していくと、半田粉が沈降して多層の半田粉堆積層を形成した後、半田粉が溶解し溶解半田粉同士の合体が始まる。この際半田との濡れ性の良い電極部上にはより多くの溶解半田粉が合体しながら供給され半田層を形成することができる。溶解・合体のスピードが速い場合や印刷厚さが厚い場合には、溶剤ペーストの場合と同様に溶解半田粉が連なって半田短絡が発生しやすいが、低半田含有量ペーストでは金属含有量が少ないために、印刷厚さをコントロールすることにより、半田粉同士の衝突頻度が少なくかつ合体を阻害するセルローズの存在により溶剤ペーストと同一の印刷厚さでは半田短絡は発生しにくい。すなわち、非電極部分に半田粉の合体により形成する半田ボールの成長が遅いため冷却後の洗浄により除去でき、半田

短絡が起こらない。

【0005】また、半田析出用組成物を用いる方法は、イオン化傾向の差を利用した置換反応により、供給しようとする半田の構成金属の中で最もイオン化傾向の高い金属の粉末とその他の金属の有機酸塩とから半田を析出させることのできる半田析出用組成物を用いた半田供給方法であり、例えば、錫-鉛共晶半田を供給する場合は、錫粉と有機酸鉛の所定量とフラックスからなるペースト状の半田析出用組成物を用いる。この方法では、最初に半田供給対象となる電極を含む領域に半田析出用ペーストをべた塗り印刷し、次いでペーストを置換反応温度以上に加熱していくと、錫粉が沈降して多層堆積層を形成し、それと並行して錫粉表面が有機酸鉛と反応して析出する金属鉛が錫粉中に拡散し合金化して共晶半田に変化する。共晶半田組成に変化しながら溶融金属粉同士の合体も進む。この際、低半田含有量ペーストの場合と同様、半田との濡れ性の良い電極部上にはより多くの溶融半田粉が合体しながら供給され半田層を形成することができる。半田析出用ペーストでは、置換反応を伴っていること、フラックス中の成分や印刷厚さをコントロールすること等により、半田短絡は発生しにくい。

【0006】図2(a)(b)はべた塗り印刷により電極上に半田を供給する過程を説明するための概略図で、(イ)は電極部1とその周囲を含む領域にペースト2を印刷した状態を示し、3は沈降した半田粉である。

(ロ)は、ペーストを加熱中の状態を示し、4は半田粉が溶融・合体して成長中の半田ボールである。(ハ)は冷却後の状態で電極1上に供給された半田層5と電極間に残る半田ボール4を示す。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】上述のように、電子部品の小型化、高密度実装の要求にともない、電子部品や回路基板の電極の配列ピッチが狭くなってきており、従来のソルダペースト印刷で半田の供給をするには0.3mmピッチ程度が限界である。これ以上狭ピッチになると、印刷ずれやペーストのダレ等に起因する半田ブリッジの発生を防止することができず、信頼性のある部品実装が困難となる。

【0008】一方、上述のようなべた塗り印刷で電極部に半田を供給する方法では、半田供給量は電極部での半田粉の溶融・合体の回数で決まり、合体回数が多い場合、多くの半田を供給することができる。合体回数を多くするには、溶融前の半田粉等の金属粉の堆積層を厚くする必要があり、これには、ペーストの印刷厚を大きくしたり、ペースト中の金属含有率を上げることで対応できる。しかし合体回数が多くなると非電極部にできる半田ボール(半田粉の溶融合体によってできる半田粒)が大きくなる。この大きな半田ボールが電極部に形成されている半田層に合体してその半田層に「取り込まれるか取り込まれないか」によって電極部への半田供給量は大

きくばらつくこととなる。例えば、ペースト加熱中に何らかの原因でペーストが流動すると、隣接する電極間にできた一層状態の半田ボールは動きを制御することができず、これが電極部の半田層に接触・取り込まれ、取り込まれる半田ボールの量によって半田供給量にばらつきが生じる原因となる。図3は半田ボールの動きに起因する半田供給量のばらつきを説明するための概略図である。また、従来のべた塗り印刷による半田供給法では、半田供給量が印刷厚さに強い影響を受ける。さらには、ペースト中のフラックスの性質等によって半田粉の溶融・合体のスピードが速い場合や印刷厚さが厚い場合、半田ボールの成長が速く、ソルダペーストと同じように半田短絡が発生する。

【0009】本発明は、上記課題に鑑み、印刷における位置精度や印刷厚さ精度を必要とせず、電子部品の電極部や回路基板の電極部に均一な膜厚の半田層を制御良く形成することができ、電極部間隔が狭い場合であっても半田ブリッジを起こすことなく半田層を形成することができる半田組成物およびそれを用いた半田供給方法を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】発明者等は、半田ペーストをべた塗り印刷して半田を供給する方法における電極への半田供給量のばらつきの原因を究明する中で、半田供給量を制御するには溶融状態の半田粉同士の融合/合体を制御することの重要性を知見し、その制御が、表面に酸化皮膜を有する半田粉を使用するとともに半田ペースト(半田組成物)中に半田粉の酸化被膜を溶解できる有機酸等の酸成分を配合することによって、あるいは酸化されていない半田粉の場合は、ペースト中にさらに有機酸錫塩を添加することによって上記制御が達成できることを見出し本発明に到達した。すなわち上記目的を達成するために、本発明においては、(1) 表面に酸化皮膜を有し、酸素含有率が0.02~0.2重量%の半田粉30~95重量%と、前記酸化皮膜と反応して酸化物を溶解する酸成分とその溶剤を含むベース剤とからなることを特徴とする半田組成物、(2) 半田粉30~95重量%と、酸成分、有機酸錫塩およびそれらの溶剤を含むベース剤とを主成分とする半田組成物、(3)

酸成分が、脂肪族基炭素数10~28の脂肪族カルボン酸、ロジンおよび酸性リン酸エステルの群から選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする上記(1)または(2)に記載の半田組成物、(4) ベース剤が、半田粉の溶融直前の温度までに半田粉を沈降させるに必要な粘度を有するように調整されたものであることを特徴とする上記(1)乃至上記(3)のいずれかに記載の半田組成物、(5) 電子部品の電極配列領域または電子部品を実装する回路基板の電極配列領域に上記(1)乃至(4)のいずれかに記載の半田組成物を塗布もしくは載置した後、前記半田組成物中に含まれる半田粉の融点

以上にその半田組成物を加熱して、前記半田粉を溶融させ、半田粉同士の合体が進んで所定のサイズの半田ボールが多層に堆積した時点で冷却することによって前記電極に半田層を形成させることを特徴とする半田供給方

$$10 \times h \times (100/V) > H > 2 \times h \times (100/V) \cdots (1)$$

多層に堆積した半田ボール層の高さが、電極に形成する半田層高さよりも高い状態にしたことを特徴とする上記(5)に記載の半田供給方法、が提供される。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明の上記(1)の半田組成物は、表面に酸化皮膜を有する半田粉と、酸化物を溶解する酸成分とその溶剤を含むベース剤とを必須成分とする。この半田組成物中においては、表面に酸化皮膜を有する半田粉が用いられるが、この半田粉表面の酸化物は、半田組成物を電極の配列領域に塗布した後、半田の融点以上に加熱していく過程で、ベース剤中に存在する酸成分と反応して徐々に溶剤に溶けるため、半田粉の表面を酸との反応により生成した酸金属塩が覆う形となる。このような状態の半田粉は、加熱により粘性の下がったベース剤中で沈降し多層に堆積しながら溶融合体し、さらには半田粉の合体によってできた半田ボール同士の合体を繰り返す。その間に半田濡れ性の高い電極部へは適度に半田供給がなされるが、半田ボールの周りを覆う金属塩の存在により、半田ボールの合体はいずれ抑制または停止することになる。そのため、半田ボール径の巨大化によって起こる電極間の半田短絡の発生が防止できるとともに、電極部への半田供給量のばらつきも抑制できる。上記(2)の組成物は、表面酸化を積極的に施していない通常の半田粉と、酸成分を含みかつ有機酸錫塩をあらかじめ含有させたベース剤とからなる。この組成物の場合にも有機酸錫塩が作用して、半田ボール径の巨大化によって起こる電極間の半田短絡の発生が防止できるとともに、電極部への半田供給量のばらつきも抑制できる。図1は、本発明の組成物を用いて電極部に半田を供給する過程を説明するための概略図であり、

(イ)は半田組成物2を電極部1を含む電極配列領域に塗布した状態を示し、3は半田粉であり、(ロ)は半田組成物2を加熱中の状態で、4は合体し大きくなりつつある半田ボールであり、(ハ)は冷却後の状態で電極1上に供給された半田層5とその周りに堆積し合体を停止した半田ボール4の様子を示す。

【0012】通常のソルダーペーストにおける半田粉は、できるだけ酸化度の小さいものが使用され、その酸素含有率は0.015重量%程度であるが、本発明

(1)では、表面に酸化皮膜を有し、酸素含有率0.02~0.2重量%、好ましくは0.03~0.15重量%の半田粉を用いる。この範囲の酸素含有率を有する半田粉を用いると、半田溶融温度以上の加熱下での半田粉/半田ボールの合体が十分に制御でき、半田短絡を発生させない半田ボール径にすることができる。酸素含有率

*法、(6) 形成する半田層の高さをh、半田組成物中の半田粉の量をV(容量%)としたとき、塗布もしくは載置する半田組成物の厚さHを、下記(1)式を満たすよう設定し、

は、JIS Z 2613で定められた不活性ガス溶解-ガスクロマトグラフ法により測定することができる。具体的には、まず測定する金属粉0.25gを0.3gのニッケルルツボに入れて封止し、これをカーボンルツボに入れてから脱気した後、不活性ガス中で2000~2300℃にて加熱する。これで金属粉中の酸素を一酸化炭素(CO)として抽出し、次に一酸化炭素を酸化銅に通して、二酸化炭素(CO₂)とする。このCO₂量をガスクロマトグラフ法で定量して、含有量を算出する。半田粉の表面の酸化皮膜は、空气中、半田の融点以下の温度で、温度と加熱時間を適宜設定することによって形成することができる。例えば、錫-鉛系共晶半田では、加熱温度150℃、3~120時間の加熱で、酸素含有率0.02~0.2重量%の表面に酸化皮膜を有する半田粉を得ることができる。

【0013】半田粉の粒径としては、通常のソルダーペーストに用いられている粒径のものでよく、100μm以下の狭ビッチの電極配列に対応するためには、半田粒径25μm以下、より好ましくは、10~25μm程度のものを用いる。半田粉の半田組成物中の配合量は、30~95重量%程度が好ましい。この範囲より少なすぎると、所定の半田供給量を得るために供給する半田組成物の厚みを厚くしなければならず、操作面で困難であり、またこの範囲より多すぎると、半田ボール層をカバーするベース剤が少なすぎるために、半田ボールが再酸化するため、好ましくない。なお、半田粉としては、Sn-Pb合金、Sn-Pb-Ag合金、Sn-Ag合金、Sn-Pb-Bi合金、Sn-Sb合金等公知の半田合金を使用することができる。

【0014】本発明(1)の半田組成物におけるベース剤は、半田粉表面の酸化皮膜を溶解する酸成分とその溶剤を必須成分として含有する。本発明(2)の場合のベース剤においても、全く同じ酸成分および溶剤を用いることができる。酸成分としては、半田粉の融点以上の沸点を有する酸もしくはその誘導体で酸として作用するものが使用でき、例えば、有機カルボン酸、酸性リン酸エステルを挙げることができる。有機カルボン酸としては、例えば、ロジンまたはその誘導体、ヘプタン酸、ラウリン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、ネオデカン酸、セバシン酸、フマル酸等の脂肪族カルボン酸、安息香酸、フタル酸、イソフタル酸、トリメリット酸等の芳香族カルボン酸、ヒマル酸、アビエチン酸、デヒドロアビエチン酸等の樹脂酸、ナフテン酸、ナフテン酸等のモノカルボン酸とトール油脂肪酸又は大豆脂肪酸から合成されたダイマー酸、ロジンを二量化させた重

合ロジン等のジカルボン酸等を挙げることができ、これらの二種以上を含むものでもよい。また、酸性リン酸エステルとしては、例えば、エチル・ジハイドロジェン・ホスフェート、ジエチル・ハイドロジェン・ホスフェート、ブチル・ジハイドロジェン・ホスフェート、ジブチル・ハイドロジェン・ホスフェート、オレイル・ジハイドロジェン・ホスフェート、ジオレイル・ハイドロジェン・ホスフェート等を挙げることができる。

【0015】ベース剤に用いる溶剤は、酸の強さを調整する働きをし、例えば、白色ワセリン、カスターワックスを用いることができる。ベース剤には、その他の任意成分として、カルビトール系溶剤やミネラルスピリッツ等の粘度調整剤を添加することができる。本発明の半田組成物に用いるベース剤は、半田粉の熔融直前の温度まで（以下この状態を熔融温度直下ともいう）に、半田粉が十分沈降する粘度を有していれば良く、常温で固体の酸成分、溶剤等を原材料とするベース剤であっても良い。その場合の組成物は、ベース剤を熔融状態に加熱し、これに半田粉を混ぜ、常温に冷やして所定厚のシート状とすることができる。半田供給に際しては、シート状の場合には、所定形状のサイズにした組成物を電極配列領域に載置すればよい。

【0016】本発明の半田組成物を用いて、電子部品の電極部あるいは回路基板の電極部に半田を供給するには、以下のプロセスによって行うことができる。まず、電子部品の電極配列領域または電子部品を実装する回路*

$$10 \times h \times (100/V) > H > 2 \times h \times (100/V) \quad (1)$$

このように設定することにより、半田供給過程で多層に堆積した半田ボール層の高さが、電極に形成する半田層高さよりも高い状態にすることができる。、このような状態で半田が電極部に供給された場合には、各電極間でばらつきの少ない半田供給が達成できる。なお、本発明の半田組成物は、べた塗り印刷でも安定した電極部のみへの半田供給が可能であるが、狭ピッチでない電極配列部には、従来のソルダーペーストと同様の印刷法を採用できることは言うまでもない。

【0018】

【実施例】以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明する。ここで、実施例で使用した半田粉の酸素含有率は、前述した不活性ガス融解-ガスクロマトグラフ法（JIS-Z-2613）により測定したものである。

【0019】実施例1

直径25μm以下、平均直径12.5μmのSn-37Pb半田粉とSn-3.5Ag半田粉（酸素含有率がそれぞれ0.015wt%、0.013wt%）を用意し、これらを150℃にて加熱し、様々な酸素含有率の半田粉を得た。さらにベース剤として、

* 基板の電極配列領域に所定の厚さ、開口寸法を有するメタルマスクを用いて半田組成物を印刷により塗布する。半田組成物がシート状の固体である場合にはそのシートを電極配列領域に載置する。その後、電子部品または回路基板を、半田組成物中に含まれる半田粉の融点以上、例えばSn-Pb共晶半田の場合は210℃で、3分間程度加熱し、前記半田粉を熔融させ、半田粉同士の合体が進んで所定のサイズの半田ボールが多層に堆積した時点で加熱を止め、空冷する。空冷の後、基板等の電極配列領域をエタノール等の洗浄液中に浸漬し超音波で所定時間洗浄して、半田組成物の残さ等を除去し、乾燥して電極部への半田供給を完了する。

【0017】半田を電極に供給する場合、半田粉の多層堆積層の厚さは供給する半田高さよりも高いことが好ましい。実際には印刷バラツキと半田粉の沈降バラツキにより、堆積層厚さは場所によってばらつく。その場合でも、半田ボール厚さが供給する半田高さよりも高くすることが望ましい。逆に半田高さが高すぎる場合、半田供給性に大きな影響を与える最下層の半田ボールの表面光沢がなくなり、供給する半田の濡れ性不良になる。この原因は、主に、堆積層が厚い場合には最下層の半田粉の酸化膜除去が十分に行われないためである。そのために、電極配列領域に半田組成物を塗布ないしは載置する場合の供給厚さHは、形成しようとする半田層の高さをh、半田組成物中の半田粉の量をV（容量%）としたとき、下記（1）式を満たすよう設定する。

オレイン酸と白色ワセリンを様々な比率で混合して、このベース剤と前記半田粉を重量比1：1（半田粉50重量%）の割合で混ぜてペースト（半田組成物）にした。このペーストを、ガラス板（2.5cm角）の上に、厚さ500μm印刷して、ガラス板を半田粉の融点より上の温度の210℃（Sn-37Pb粉）と245℃（Sn-3.5Ag粉）に3分間加熱した。そして、ガラス板上にできた半田ボールの平均直径を冷却後にガラス面から拡大写真をとり、この拡大写真に写った半田ボールの直径を測定し、拡大倍率で補正した。Sn-37Pb粉の結果を表1（1）に、Sn-3.5Ag粉の結果を表1（2）に示す。実験の結果から、酸素含有率が0.02wt%以上の半田粉では、半田ボールが接触しながらも合体を抑制できることがわかる。また酸素含有率が高い程（0.03wt%以上）、半田ボール大きさを安定して形成できることもわかる。これらはいずれも半田供給プロセスの安定化に有効である。

【0020】

【表1】

(1) Sn-37Pb粉

酸素含有率 (重量%)	ベース剤中のオレイン酸含有率 (重量%)										
	1	2	3	5	10	15	20	25	30	50	70
0.015	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
0.022	-	-	50	220	+	+	+	+	+	+	+
0.032	-	-	20	30	30	30	50	50	+	+	+
0.040	-	-	20	30	30	30	40	50	+	+	+
0.057	-	-	15	15	15	15	20	30	30	40	+
0.120	-	-	-	-	-	-	15	15	20	20	30

注) 「-」は未合体、「+」はボール直径1mm以上であることを示す。

(2) Sn-3.5Ag粉

酸素含有率 (重量%)	ベース剤中のオレイン酸含有率 (重量%)										
	1	2	3	5	10	15	20	25	30	50	70
0.013	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
0.020	-	50	110	320	+	+	+	+	+	+	+
0.030	-	20	20	30	30	30	40	50	+	+	+
0.042	-	20	20	30	30	30	40	50	+	+	+
0.070	-	15	15	20	20	20	30	40	40	40	+
0.088	-	15	15	20	20	20	20	20	20	30	30
0.110	-	15	15	20	20	20	20	20	20	30	30

注) 「-」は未合体、「+」はボール直径1mm以上であることを示す。

【0021】実施例2

直径25 μ m以下、平均直径12.5 μ mのSn-37Pb半田粉を150℃にて加熱し、酸素含有率0.04重量%の粉末を得た。さらにベース剤として、白色ワセリンと様々な飽和直鎖脂肪酸を混合して、これら酸の10重量%のベース剤を作成した。これに前記半田粉を重量比1:1の割合で混ぜてペーストにした。これを実施例1と同じ方法で210℃に3分間加熱し、半田ボールの直径を測定した。表2

(1)にその結果を示す。さらに、これらのペーストをFR-4基板の上に、べた塗りで厚さ500 μ m印刷し、基板を210℃に3分間加熱し、冷却した後、エタノールで基板表面を洗浄して残さの半田ボールとベース剤を除去して、基板上に配列する直径100 μ mの銅電極(パッド)に半田供給を行った。半田の供給状態を観察した結果、パッド上に十分に半田が供給されない供給不良パッドがあった。その割合の測定結果等を表2(2)に示す。供

給不良パッドの測定結果から、ベース剤中の酸成分は加熱中に沸騰しない方が望ましいことがわかる。これは沸騰に伴う気泡の発生により、ボールの合体が不均一になることに起因している。また、ベース剤は分解等による気泡の発生も少ない材料が望ましいことがわかる。その観点から、酸成分が脂肪酸の場合には、脂肪酸基の炭素数が6以上、好ましくは炭素数10以上が有効である。さらに、ベース剤の粘度が高い場合には、半田粉が加熱時に沈降しないためにばらつきの少ない半田ボールが形成されないことから、脂肪酸基の炭素数は28以下が好ましい。したがって、脂肪酸を酸成分として用いる場合には、脂肪酸基の炭素数が6~28、好ましくは10~28のものが有効である。

【0022】

【表2】

(1)

名称	分子式	沸点 (°C)	最終半田ボールの 平均直径 (μm)
ギ酸	HCOOH	100.5	75
プロピオン酸	C ₂ H ₃ COOH	141.1	58
バレリアン酸	C ₄ H ₇ COOH	187.0	57
ヘプタン酸	C ₆ H ₁₃ COOH	223.0	53
ラウリン酸	C ₁₁ H ₂₁ COOH	298.9	52
パルミチン酸	C ₁₅ H ₃₁ COOH	351.5	46
ステアリン酸	C ₁₇ H ₃₃ COOH	376.1	42

(2)

名称	分子式	平均供給半田 高さ (μm)	供給不良パッドの 割合 (%)
ギ酸	HCOOH	200	92.0
プロピオン酸	C ₂ H ₃ COOH	110	95.5
バレリアン酸	C ₄ H ₇ COOH	105	98.0
ヘプタン酸	C ₆ H ₁₃ COOH	110	99.5
ラウリン酸	C ₁₁ H ₂₁ COOH	95	100.0
パルミチン酸	C ₁₅ H ₃₁ COOH	75	100.0
ステアリン酸	C ₁₇ H ₃₃ COOH	55	100.0

【0023】実施例3

直径25μm以下、平均直径12.5μmのSn-37Pb半田粉を、150°Cにて半田粉を加熱し、酸素含有率0.04重量%の粉末を得た。酸成分としてステアリン酸を用い、白色ワセリンおよび高粘度ワックスの添加量を変えた粘度の異なる、有機酸含有率40重量%のペース剤を作成した。これに前記半田粉を重量比1:1の割合で混ぜてペーストにした。さらに、このペーストをFR-4基板の上に、厚さ200μmで印刷し、基板上の直径100μmの銅パッドに*

* 半田供給を行った。実施例1と同じ条件にて加熱し、冷却後、残さの半田ボールとペース剤を除去した。半田粉の沈降状態（どの状態で測定したのですか）、銅パッド上に供給された半田の高さを測定した結果を表4に示す。表3の結果から明らかなように、半田粉の沈降が十分である程、半田供給高さは高く、その高さバラツキも小さいことが分かる。

【0024】

【表3】

ステアリン酸 (wt%)	白色ワセリン (wt%)	高粘度ワックス (wt%)	半田粉の融点直下での 沈降半田粉/全半田粉 (wt%)	供給半田の高さ (μm)	高さの差 (最大高さ－ 最小高さ) (μm)
40	60	0	99.3	137.9	8.1
40	50	10	99.1	108.2	6.1
40	40	20	97.2	101.0	11.7
40	30	30	81.3	48.1	13.3
40	20	40	51.8	43.1	24.2
40	10	50	34.9	19.9	21.6
40	0	60	15.4	11.2	28.1

【0025】実施例4

直径25μm以下、平均直径12.5μmのSn-37Pb半田粉を、150°Cにて半田粉を加熱し、酸素含有率0.120重量%の粉末を得た。さらにステアリン酸と白色ワセリンを用いて有機酸含有率30重量%のペース剤を作成した。これを直径200μmの円形パッド (Al/Ni/Au) を有する8インチウェハに半田粉を各種厚さだけ供給し、その上か

ら前記ペース剤を全体厚さが2mmになるように供給した。これをウェハ温度230°C、5分間加熱した後、半田ボール直径を測定した。その後洗浄により残さを除去し、半田高さを測定した。表4にその結果を示す。

【0026】

【表4】

処理条件	結 果			
	半田ボール 直径 (μm)	半田ボール 堆積層厚さ (μm)	半田高さ (μm)	高さの 標準偏差
500	33	430 (多層)	119.5	3.3
300	32	260 (多層)	122.5	3.5
200	33	130 (多層)	127.0	2.9
100	31	75 (多層)	73.5	2.2
50	28	一層	52.0	16.5
30	25	一層	32.5	15.8

【0027】表4の結果から、半田供給バラツキを小さくするためには、最終的な半田ボール堆積層を多層にすることが望ましいことが分かる。これは多層の場合は金属ボールがその相対的な位置をほとんど変えないため、安定して半田ボールの合体が進行するのに対して、多層から一層状態まで合体する場合には半田ボールが自由に動きだし、安定な半田ボール合体ができなくなるためである。また供給量を多くするには、形成する半田ボール堆積層の厚さが、パッドに形成する半田高さよりも高くすることが有効であることがわかる。

【0028】実施例5

各種平均直径のSn-37Pb半田粉を、150℃にて40時間加熱し、表面を酸化した粉末を得た。さらにステアリン酸と融点80℃の固体ワックスを100℃にて加熱・混合し、有機酸含有率30重量%のペース剤を作成し、これに前記半田粉を重量比2:1(半田粉66.7重量%)の割合で混ぜた。そしてこれを冷却して2cm²、厚さ1mmのシート状半田組成物にした。これを50×100 μm のパッドを有する樹脂基板上に載せて、樹脂基板を240℃に加熱した。半田供給物が固体でも半田ボールは溶解・合体して、その後合体が停止した。またパッドの上に高さ30 μm の半田を供給することができた。

【0029】実施例6

各種平均直径のSn-37Pb半田粉を、150℃にて半田粉を加熱し、酸素含有率0.08重量%の粉末を得た。さらにペース剤として、白色ワセリンとロジンとを混合して、ロジン10重量%のペース剤を作成した。これに前記半田粉を重量比1:1の割合で混ぜてペーストにした。さらに、これらのペーストをFR-4基板の上に、それぞれ厚さ500 μm で印刷し、基板上の50×1500 μm の銅パッド(ピッチ150 μm)配列領域に半田供給を行った。実施例1と同じ条件にて加熱し、冷却後、残さの半田ボールとペース剤を除去し、100パッドでの半田短絡発生率を測定した。表5にその結果を示す。表5の結果から、半田短絡発生率の観点から、狭ピッチの電極配列では使用する半田粉の平均粒径は25 μm 以下が望ましいことがわかる。

【0030】

【表5】

ペースト中の半田粉平均粒径 (μm)	半田短絡発生率 (%)
2.5	0
5.0	0
12.5	0
20.0	0
25.0	0
30.0	12
40.0	22
50.0	100

【0031】実施例7

半田粒径が25 μm 以下で、10 μm 以下の細かい粒径を含むSn-37Pb半田粉と10~25 μm の半田粒径範囲のSn-37Pb半田粉を、150℃にて加熱し、酸素含有率0.08重量%の粉末を得た。さらにペース剤として、白色ワセリンとロジンとを混合して、この10重量%のペース剤を作成した。これに前記半田粉を重量比1:1の割合で混ぜてペーストにした。さらに、このペーストをFR-4基板の上に、厚さ300 μm で印刷し、基板上の直径100 μm の銅パッドに半田供給を行った。実施例1と同条件で加熱して、半田ボールを観察したところ、加熱によるペース剤のたれによって、半田粒径が10 μm より細かい半田粉が流れだし、電極から500 μm の距離にある位置補正用認識マーク(電極と同様の構造)まで達し半田が付着していた。それに対して、10~25 μm の半田粉ではペース剤が流れ出した場合でも、半田粉は概略印刷部に沈降して半田ボールの合体その後の合体停止が起こるため、認識マークには半田が供給されずに印刷部の下のパッドにのみ半田が供給できた。たれに起因する不要箇所への半田供給を防止するには、最低半田粒径は10 μm 以上が望ましい。

【0032】実施例8

直径25 μm 以下、平均直径12.5 μm のSn-37Pb半田粉を、150℃にて半田粉を加熱し、酸素含有率0.12重量%の粉末を得た。さらにペース剤として、白色ワセリンと酸性リン酸エステルを混合して、酸性リン酸エステル含有量10wt%のペース剤3種を作成した。これらに前記半田粉を重量比1:1の割合で混ぜてペーストにした。これらを実施例1と同じ方法で210℃に加熱し、半田ボールの直径を測定した。表6にその結果を示す。

【0033】

* * 【表6】

酸性リン酸エステル (分子式)	最終半田ボール の平均直径 (μm)
エチル・ヒドロジェン・ホスフェート ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$) $_n\text{P}(\text{O})(\text{OH})_{3-n}$ ($n=1, 2$)	45
ブチル・ヒドロジェン・ホスフェート ($\text{C}_4\text{H}_9\text{O}$) $_n\text{P}(\text{O})(\text{OH})_{3-n}$ ($n=1, 2$)	45
オレイル・ヒドロジェン・ホスフェート ($\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}$) $_n\text{P}(\text{O})(\text{OH})_{3-n}$ ($n=1, 2$)	35

【0034】実施例9

直径25 μm 以下、平均直径12.5 μm のSn-37Pb半田粉
(酸素含有率0.015wt%)を用意した。次に、150℃にて
半田粉を加熱し、加熱時間を調整して酸素含有率の異なる
粉末を得た。次にバルミチン酸と酸素含有率0.12wt%
のSn-37Pb半田粉を重量比1:1で混練し、200℃で10時間
加熱した後半田粉を除去してバルミチン酸にバルミチ
ン酸Sn塩が溶解したバルミチン酸溶液を作った。この溶
液と白色ワセリンを様々な比率で混合してベース剤とし※

※た。このベース剤と前記半田粉を重量比1:1の割合で
混ぜてペーストにした。このペーストを、ガラス板
(2.5cm角、厚さ1mm)の上に、厚さ200 μm 印刷
して、ガラス板を210℃に加熱した。そして、ガラス
板上にできた半田ボールの直径を測定した。表7にその
結果を示す。

【0035】

【表7】

酸素含有率 (重量%)	ベース剤中のバルミチン酸含有率 (重量%)										
	1	2	3	5	10	15	20	25	30	50	70
0.015	40	40	40	40	40	40	40	45	45	45	80
0.018	—	—	40	40	40	40	40	40	40	40	40
0.022	—	—	—	—	30	30	30	30	30	40	40

注) 「—」は未合体、「+」はボール直径1mm以上であることを示す。

表7の結果からわかるように、有機酸Sn塩をベース剤に
含んだ場合、酸素含有率が0.015~0.022重量%程度の低
酸化度の半田粉を用いた場合でも、半田粉の合体を停止
することができる。発明(1)の半田組成物が、酸化し
た半田粉と反応して酸化物を溶解する際に生成される物質
(金属塩)により合体が停止するのに対して、これを
あらかじめ含んだものでも合体抑制効果が発揮されること
、そのため比較的酸素含有率の低い半田粉を用いた半
田組成物でも合体が抑制できることがわかる。

【0036】

【発明の効果】本発明の半田組成物によれば、半田組成
物を電極の配列領域に塗布した後、半田の融点以上に加熱
していく過程で、半田粉の溶融合体で形成される半田
ボールの繰り返し合体を途中で停止させることができ
る。そのため、べた塗り印刷する半田供給方法において
も、半田ボール径の巨大化によって起こる電極間の半田★

★短絡の発生が防止できるとともに、電極部への半田供給
量のばらつきも抑制できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、本発明の組成物を用いて電極部に半田
を供給する過程を説明するための概略図である。

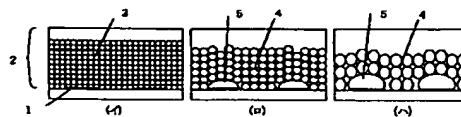
【図2】図2(a)(b)は、べた塗り印刷により電極
上に半田を供給する過程を説明するための概略図であ
る。

【図3】図3は、半田ボールの動きに起因する半田供給
量のばらつきを説明するための概略図である。

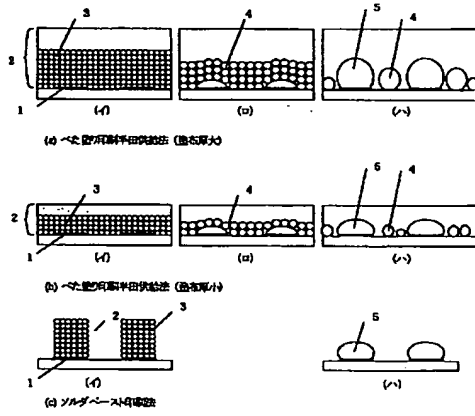
【符号の説明】

- 1 電極部
- 2 半田ペースト(半田組成物)
- 3 半田粉
- 4 半田ボール
- 5 半田層

【図1】



【図2】



【図3】

